

- [19] C. M. Niemeyer, B. Ceyhan, S. Gao, L. F. Chi, S. Peschel, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.* **2001**, 279, 68–72.
 [20] C. M. Niemeyer, M. Adler, D. Blohm, *Anal. Biochem.* **1997**, 246, 140–145.
 [21] M. Gottlieb, M. Chavko, *Anal. Biochem.* **1987**, 165, 33–37.

Über die ungewöhnliche Bildung von Eisensilicid FeSi durch Reaktion von Eisen mit SiCl₄**

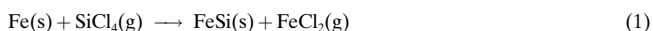
Michael Binnewies,* Arndt Meyer und Mike Schütte

Professor Hans Georg von Schnering
 zum 70. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Metallverbindungen sind aufgrund ihrer hohen Schmelztemperaturen und ihrer Härte attraktive Werkstoffe. Zu ihnen zählen insbesondere Boride, Carbide und Silicide.^[1] Diese herzustellen und in die gewünschte Form zu bringen, ist eine anspruchsvolle Aufgabe. Sinterprozesse erfordern teilweise extrem hohe Temperaturen, sie sind energie- und zeitaufwändig. Wir berichten hier über eine schnell verlaufende chemische Reaktion eines Metalls mit einer Nichtmetallverbindung, bei der ein Metallsilicid entsteht und bei der überraschenderweise die ursprüngliche Form des Metalls vollständig erhalten bleibt. Auf diese Weise wird im Prinzip eine Möglichkeit eröffnet, aus einem leicht zu bearbeitenden, verformbaren Metall ein Werkstück zu bilden, das die Form des eingesetzten Metalls hat.

Bei chemischen Reaktionen von Metallen mit Nichtmetallen oder Nichtmetallverbindungen geht die äußere Form des eingesetzten Metalls vollständig verloren. In der Regel entsteht aus dem Metall, unabhängig davon, ob es als Pulver, Blech oder Draht eingesetzt wird, ein Pulver, das die Form des Eduktes nicht mehr erkennen lässt. Ausgangspunkt unserer Untersuchung war es, ein Verfahren für die Präparation von hochschmelzenden Stoffen, Boriden, Carbiden, Siliciden, zu entwickeln, das es gestattet, solche Stoffe in kurzer Zeit und phasenrein zu erhalten. Die Synthese aus den Elementen ist wegen der im Allgemeinen sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten selbst bei hohen Temperaturen sehr langwierig und führt unter anderem wegen der Bildung von Deckschichten häufig nicht zu einheitlichen Produkten. Unsere Idee war es, beiden Komponenten, dem Metall und

dem Halb- bzw. Nichtmetall (B, C, Si), bei der Synthese eine hohe Beweglichkeit zu verleihen, um so in kurzer Zeit zu einheitlichen Produkten zu gelangen. In diesem Sinne haben wir in ersten Experimenten, über die hier im Anschluss an alte Literaturangaben^[2] berichtet werden soll, Eisen mit Siliciumtetrachlorid umgesetzt, mit dem Ziel das Eisensilicid FeSi als eines aus einer Reihe anderer bekannter Eisensilicide^[3] im Sinne der Reaktionsgleichung (1) zu erhalten.



Beide Reaktionspartner sind bei einer solchen Fest/Gas-Reaktion beweglich, Silicium als gasförmiges Edukt SiCl₄ und Eisen durch die Verflüchtigung als FeCl₂(g). Die Reaktion ist stark endotherm ($\Delta H_{298}^\circ = 298.4 \text{ kJ mol}^{-1[4]}$), verläuft aber unter deutlichem Entropiegewinn ($\Delta S_{298}^\circ = 216.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1[4]}$). Aus diesen Daten errechnet man (ohne Korrektur bezüglich der Temperaturabhängigkeit von Enthalpie und Entropie) folgende Werte für die Gleichgewichtskonstanten: $K_p(1000 \text{ K}) = 5.5 \times 10^{-5} \text{ bar}$, $K_p(1200 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-2} \text{ bar}$ und $K_p(1400 \text{ K}) = 1.6 \text{ bar}$.

Bei Temperaturen um 1000 °C sollte die Reaktion also thermodynamisch möglich sein. Um unerwünschte Effekte durch eine verunreinigte Oberfläche des Metalls möglichst zu vermeiden, haben wir kein Eisenpulver, sondern einen zu einer Spirale gewickelten Eisendraht von 0.6 mm Durchmesser als Edukt verwendet.^[5] Ein Argongasstrom wurde bei 25 °C mit SiCl₄ gesättigt ($p(\text{SiCl}_4) = 0.3 \text{ bar}$), einige Stunden über den Eisendraht geleitet und das Reaktionsgeschehen verfolgt.^[6]

Es zeigte sich nach Röntgenpulveruntersuchungen, dass der Eisendraht bei 1000 °C in weniger als drei Stunden vollständig in phasenreines Eisensilicid (FeSi) überführt wurde. Das Überraschende war jedoch, dass die Morphologie des Eduktes, die Spiralförmigkeit, vollständig erhalten blieb. Ein Formkörper aus Eisen kann also ohne erkennbare Veränderung der äußeren Form in einen morphologisch identischen Formkörper aus FeSi überführt werden (Abbildung 1, oben

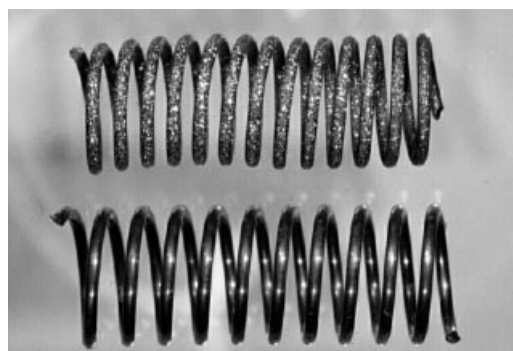


Abbildung 1. Spirale des Reaktionsproduktes FeSi (oben); eingesetzte Fe-Drahtspirale (unten).

das Reaktionsprodukt, die FeSi-Spirale, unten das Edukt, die Fe-Spirale). Dieser Befund widerspricht nahezu allen Erfahrungen über die Reaktion von Festkörpern mit Gasen. Grund genug, die Reaktion eingehender zu untersuchen und verstehen zu lernen. Dazu haben wir den zeitliche Reaktions-

[*] Prof. Dr. M. Binnewies, Dipl.-Chem. A. Meyer, Dipl.-Chem. M. Schütte
 Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover
 Callinstraße 9, 30167 Hannover (Deutschland)
 Fax: (+49) 511-762-19032
 E-mail: binn@aca.uni-hannover.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Dr. Köpke, Institut für Mineralogie der Universität Hannover, danken wir für die Untersuchungen mit der Mikrosonde.

fortschritt verfolgt, indem die Reaktion nach unterschiedlichen Zeiten abgebrochen wurde und a) die Gewichtsänderung bestimmt und b) das Produkt mit Hilfe der wellenlängen-dispersiven Röntgenmikroanalytik charakterisiert wurde.

Verläuft die Reaktion entsprechend der formulierten Reaktionsgleichung (1), so ist mit einem Gewichtsverlust von 49.9% zu rechnen. In Abbildung 2 ist der experimentell

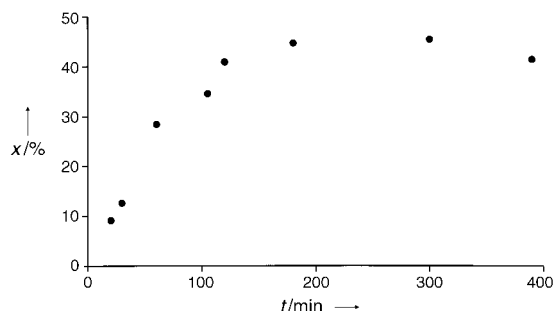


Abbildung 2. Experimentell beobachteter Gewichtsverlust x als Funktion der Reaktionsdauer t .

bestimmte Gewichtsverlust als Funktion der Reaktionsdauer dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Reaktion bald einsetzt und der erwartete Gewichtsverlust schon nach etwa 180 Minuten erreicht ist. Ein weiterer Gewichtsverlust bei längeren Versuchszeiten trat nicht auf.

Die Röntgenmikroanalysen wurden an Anschliffen der Reaktionsprodukte durchgeführt.^[7] Hierzu wurden die Spiralen in Kunstharz eingebettet, angeschliffen und poliert. Anschließend wurde die Zusammensetzung bestimmt. Abbildung 3a zeigt ein Elektronenrückstreubild einer Probe nach 30 Minuten Reaktionsdauer, die äußere Zone besteht

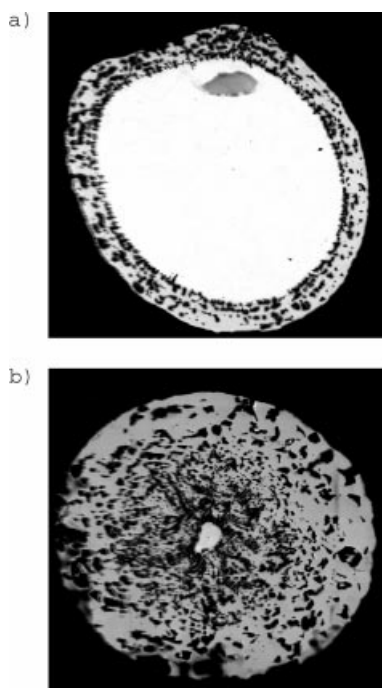


Abbildung 3. Elektronenrückstreubilder von polierten Flächen nach 30 (a) und nach 120 min (b).

aus FeSi, sie ist ca. 0.1 mm in das Innere des Eisendrahts vorgedrungen, nach 120 Minuten (Abbildung 3b) ist die Reaktion beinahe vollständig; vom (hellen) Eisenkern ist fast nichts mehr zu erkennen, nach 300 Minuten ist der gesamte Eisendraht umgesetzt. Die Mikrosondenuntersuchungen, welche die Bildung des Silicids FeSi anzeigen, stehen im Einklang mit den Messungen der Gewichtsänderung.

Die untersuchte festkörperchemische Reaktion ist in zweierlei Hinsicht ungewöhnlich und bemerkenswert, sie verläuft sehr schnell und die Morphologie des Eduktes bleibt weitgehend unverändert. Angesichts des beträchtlichen Gewichtsverlusts während der Reaktion ist jedoch zu bemerken, dass sowohl die Länge als auch der Durchmesser des Drahtes nahezu gleich bleiben. Berücksichtigt man die Dichten von Eisen und von Eisensilicid, berechnet man für eine Reaktion nach Gleichung (1) aus dem Gewichtsverlust einen Volumenschwund von 34.5%, der sich in der äußeren Form, Durchmesser und Länge des Produktes jedoch in keiner Weise widerspiegelt. Der Volumenschwund muss also auf die Bildung von Poren im Inneren des Drahtes zurückzuführen sein. Die schwarzen Bereiche in den Rückstreubildern (Abbildung 3) deuten auf solche Poren hin. Unserer Meinung nach ist der Volumenschwund durch die Bildung von Hohlräumen und Kanälen im Inneren des Eisendrahtes eine notwendige Voraussetzung für den schnellen Ablauf der Reaktion. Durch diese Kanäle wird der Stofftransport von der Gasphase in den Festkörper hinein als auch umgekehrt in kurzer Zeit ermöglicht. So kommt es nicht zur Bildung von dichten Deckschichten, die dann eine weitere Reaktion erschweren. Die Erhaltung der Morphologie kann leicht damit erklärt werden, dass der zu Beginn der Reaktion noch vorhandene, mechanisch stabile Eisenkern es ermöglicht, dass die zunächst an der Oberfläche des Drahtes gebildeten Eisensilicid-Körner zusammenwachsen können und so nach Abschluss der Reaktion Eisensilicid in der ursprünglichen Form des eingesetzten Eisendrahtes erhalten wird.

Im Prinzip sollte es durch Reaktionen wie der hier untersuchten möglich sein, auch andere Festkörper unter Erhaltung der Morphologie in Folgeprodukte umzuwandeln. Unsere derzeitigen Untersuchungen zeigen, dass die Reaktion, über die hier berichtet wird, kein Einzelfall ist. So hat sich gezeigt, dass Nickel in analoger Weise reagiert. Bei 1000 °C bildet es unter den für FeSi beschriebenen Bedingungen unter Erhaltung der Morphologie die γ -Phase ($\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$). Auch Chrom reagiert mit Siliciumtetrachlorid unter Bildung von Cr_3Si . Nicht erfolgreich waren unsere Experimente mit Wolfram- und Molybdändraht. Wolfram und Molybdän bilden unter diesen Bedingungen keine gasförmigen Dichloride. Infolgedessen tritt kein nennenswerter Entropiegewinn bei der stark endothermen Reaktion auf, das Gleichgewicht liegt ganz auf Seiten des Siliciumtetrachlorids. Interessant wird zukünftig die Untersuchung der Frage sein, innerhalb welcher Größenskalen solche Reaktionen möglich sein werden. Diesbezüglich sei an die großen Probleme erinnert, die bei der Fertigung von Drähten, bestehend aus Hochtemperatur-supraleitenden Materialien, aufgetreten sind.

Eingegangen am 4. Mai 2001 [Z17043]

- [1] J. H. Westbrook, R. L. Fleischer, *Intermetallic Compounds—Principles and Practice*, Vol. 2, Wiley, New York, 1995.
 [2] E. Vigouroux, C.R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1905**, 141, 828–830.
 [3] T. B. Massalski, *Binary Phase Alloy Diagrams*, ASM International, USA, 1992.
 [4] M. Binnewies, E. Milke, *Thermochemical Data of Elements and Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
 [5] Eisendraht (99.5 %), Merck.
 [6] Siliciumtetrachlorid ($\geq 99\%$), Riedel-de-Haën; Strömungsgeschwindigkeit des Argons ca. 4 L h^{-1} .
 [7] Mikrosonde Camebax, Microbeam, Cameca, Institut für Mineralogie der Universität Hannover.

Goldpentafluorid: Struktur und Fluoridionenaffinität**

In-Chul Hwang und Konrad Seppelt*

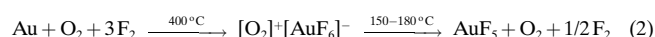
Unser Wissen über binäre Goldfluoride weist noch bemerkenswerte Lücken auf. AuF kann als Molekül nachgewiesen werden,^[1] und im Einklang mit neuesten Rechnungen beträgt die Bindungsenergie 73 kcal mol^{-1} .^[2] Alle Versuche zur Herstellung in kondensierter Phase sind bislang gescheitert. Es gibt mit $\text{F}_3\text{As}-\text{Au}\cdots\text{F}\cdots\text{SbF}_5$ überhaupt nur eine eindeutig charakterisierte Verbindung mit einer $\text{Au}^{\text{I}}\text{-F}$ -Wechselwirkung.^[3]

AuF_2 ist bislang noch nicht isoliert worden, obwohl Rechnungen ergeben, dass es als lineares Molekül existieren sollte.^[4] Ein Au^{II} -Ion in einer reinen Fluoridumgebung liegt in $\text{Au}(\text{SbF}_6)_2$ vor. Versuche zur Umwandlung in AuF_2 misslangen jedoch.^[5]

AuF_3 ist seit langem bekannt.^[6] Die Helixstruktur mit *cis*-Fluorbrücken zwischen nahezu quadratischen AuF_4 -Einheiten ist bemerkenswert und wird ein zweites Mal nur noch bei AgF_3 beobachtet.^[7,8] Salze mit dem $[\text{AuF}_4]^-$ -Ion sind wahrscheinlich die stabilsten Goldfluoride.^[6,9] Ein gemischtvalentes Au_3F_8 ist offensichtlich als $\text{Au}(\text{AuF}_4)_2$ zu formulieren.^[10]

Die Existenz von AuF_4 , hergestellt aus Au und F_2 im Nickelreaktor bei 500°C , ist sehr zweifelhaft.^[11] Die Reproduktion dieser Synthese unter ähnlichen Bedingungen lieferte NiF_2 ^[12] und $\text{Ni}(\text{AuF}_4)_2$,^[13] wie durch Röntgenpulveraufnahmen gezeigt wurde.^[12]

Goldpentafluorid wurde kurz nach der erstmaligen Herstellung der Hexafluoroaurate(v) $[\text{Xe}_2\text{F}_{11}]^+[\text{AuF}_6]^-$,^[11] $\text{Cs}^+[\text{AuF}_6]^-$,^[14] $[\text{O}_2]^+[\text{AuF}_6]^-$ ^[14,15] und $[\text{KrF}]^+[\text{AuF}_6]^-$ ^[16] erhalten. Es wird durch thermische Zersetzung von $[\text{O}_2]^+[\text{AuF}_6]^-$ oder $[\text{KrF}]^+[\text{AuF}_6]^-$ hergestellt [Gl. (1) bzw. (2)].^[16,17]



[*] Prof. Dr. K. Seppelt, I.-C. Hwang
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 der Freien Universität Berlin
 Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
 Fax: (+49) 30-8384289
 E-mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Schließlich sollte nach unseren Ab-initio- und Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen AuF_6 nicht existieren, weder als oktaedrisches noch als nichtoktaedrisches Molekül.

AuF_5 ist ein extremes Oxidations- und Fluorierungsmittel, was die Handhabung sehr erschwert. Dagegen sind Salze mit $[\text{AuF}_6]^-$ -Ionen recht stabil. So kann $[\text{O}_2]^+[\text{AuF}_6]^-$ aus wasserfreier HF umkristallisiert werden und reagiert auch nicht mit HF/SbF₅-Lösungen, ein erster Hinweis auf die hohe Acidität des Systems HF/AuF₅.

Die Einkristallstrukturanalyse (Abbildung 1) zeigt geordnete $[\text{O}_2]^+$ - und oktaedrische $[\text{AuF}_6]^-$ -Ionen in einer fast regulären rhomboedrischen Elementarzelle.^[18]

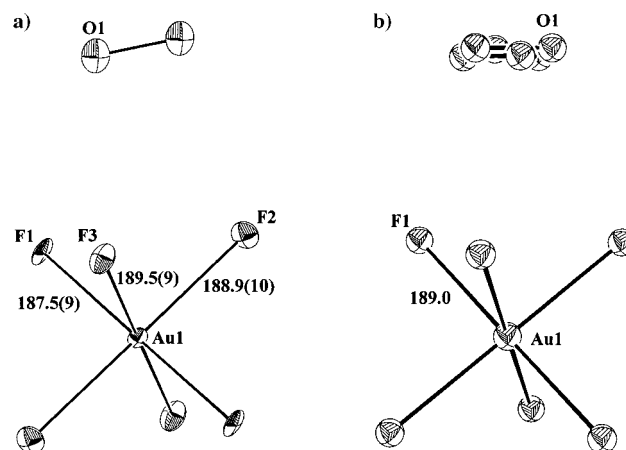


Abbildung 1. ORTEP-Darstellungen einer $[\text{O}_2]^+[\text{AuF}_6]^-$ -Einheit in der triklinen (a) und in der rhomboedrischen, fehlgeordneten (b)^[15] Kristallstruktur, Schwingungsellipsoide repräsentieren 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Gezeigt ist eine Moleküleinheit mit dem kürzesten interionischen Abstand. Abstände in pm. Atome ohne Bezeichnung werden durch das Symmetriezentrum erzeugt.

Die Hochtemperaturphase von $[\text{O}_2]^+[\text{AuF}_6]^-$ ist dagegen regulär rhomboedrisch, wodurch sich zwangsläufig eine dreifache Fehlordnung der $[\text{O}_2]^+$ -Ionen um ihren Schwerpunkt herum ergibt, wie schon früher festgestellt wurde.^[15] Dieser rhomboedrisch-trikline Phasenübergang ist ein sehr einfacher Ordnungsprozess, da er im Wesentlichen nur das Kation betrifft. Die Bestimmung des O-O-Abstandes in $[\text{O}_2]^+$ -Salzen ist wegen teilweiser oder gänzlicher Fehlordnung oft problematisch, und es werden Werte zwischen 95.0 und 121.6 pm gefunden.^[15,19–21] Hier wird mit 107.9(27) pm ein Wert erhalten, der zwar immer noch einen beträchtlichen Fehler aufweist, aber bereits nahe am Wert für das freie $[\text{O}_2]^+$ -Ion (112.3 pm) liegt.^[22]

Wir haben AuF_5 nach der zweiten Methode [Gl. (2)] hergestellt, und Einkristalle durch Sublimation erhalten. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, dass AuF_5 in festem Zustand dimer vorliegt (Abbildung 2).^[23] AuF_5 ist offensichtlich das einzige Pentafluorid mit dimerer Struktur. Sonst sind Pentafluoride entweder monomer (P ,^[24] As ,^[25] Cl ,^[26] Br ,^[27] I ^[27,28]), tetramer^[29,30] (Nb ,^[31] Ta ,^[31] Cr ,^[32] Mo ,^[33] W ,^[34] Tc ,^[35] Re ,^[36] Ru ,^[37] Os ,^[38] Rh ,^[39,40] Ir ,^[41] Pt ^[42,43]) oder polymer (Bi ,^[44] V ,^[36] $\alpha\text{-UF}_5$,^[45] $\beta\text{-UF}_5$ ^[46]).

Gasförmiges AuF_5 ist offenbar ebenfalls stark assoziiert.^[47] Eine Strukturbestimmung durch Elektronenbeugung ergab